

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360307

研究課題名（和文）

透過電子顕微鏡による高分解能電場その場観察システムの開発

研究課題名（英文）

Development of high resolution in-situ electric field observation system in a transmission electron microscope

研究代表者

佐々木 勝寛 (SASAKI KATSUHIRO)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00211938

研究成果の概要（和文）：申請者らの開発した、新たな透過電子顕微鏡内、電場・磁場観察測定法である"影像歪法"を、ナノスケールの試料に適用できるように分解能の大幅な向上を試みた。新しいタイプの測定用絞りを開発すると共に、測定データを CCD を用いてデジタル取得し、自動解析するシステムを開発した。最高分解能 74nm、解析時間 20 秒を得た。幾何光学的な理論構築を進め、感度および、倍率を集束レンズおよび対物レンズを制御することにより、自由に決定できるようになった。さらに、超高圧電子顕微鏡でも適用でき、検出感度が中電圧の透過電子顕微鏡と同程度であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：A new method to visualize the electric and magnetic field in a transmission electron microscope named "Shadow Image Distortion" method which was invented by the author was modified in spatial resolution in order to be applicable for the nanoscale specimen. A new type of aperture and a computer software which obtained the digital image by using a CCD camera and analyze it automatically were developed. Highest spatial resolution and fastest analysis time were obtained to be 74 nm and 20 sec, respectively. Refinement of the theory using the geometrical electron optics gave the method to control the sensitivity and image magnification separately with the current applied to the condenser and objective lens of the transmission electron microscope. Also the method was found to be applicable to a high voltage electron microscope and the sensitivity was determined to be in the same order of a medium voltage electron microscope.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2010年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2011年度	2,400,000	720,000	3,120,000
総計	12,200,000	3,660,000	15,860,000

研究分野：材料物理学および電子顕微鏡学  
 科研費の分科・細目：材料工学・金属物性  
 キーワード：表面・界面・粒界物性

## 1. 研究開始当初の背景

透過電子顕微鏡内で、試料内部及び周辺の電場・磁場を観察する手法としては、電子線ホログラフイー(1)や、ローレンツ顕微鏡法(2)

などが良く知られている。しかし、それぞれの方法は特別に開発された専用の透過電子顕微鏡を用いないといけない。そこで、申請者らは、従来型の透過電子顕微鏡に、大きな

改造を加えず電場・磁場を定量的に観察する手法の開発を行ってきた(3,4)。

申請者らの開発した手法は、透過電子顕微鏡技術が確立される以前に考案された、磁気テープの開発の元となった、磁気ワイヤの磁化状態の観察手法(5)や、走査電子顕微鏡で磁気ヘッドの作る磁場を観察するために開発された方法(6)と共通するものがあり、似た原理を現代の透過電子顕微鏡で使用可能としたものである。

近年、電子線ホログラフィーを用いて様々な材料や、電子デバイスの電場・磁場を観察する試みが行われている。これらの研究における測定結果の評価では、絶えず電子線ホログラフィーに必要とされる参照波の完全性と、干渉領域の幅による観察領域の制限が問題となる。これに対して、申請者らの開発した手法は、観察時に特別な参照領域を必要とせず、電場・磁場強度の絶対値を算出することができ、また観察領域は最大数  $100\mu\text{m}$  にまで広げることができるという利点がある。

#### 参考文献

- (1) A. Tonomura, Rev. Mod. Phys. 59, 639-669 (1987).
- (2) J. N. Chapman: J. Phys. D 17, 623-647 (1984).
- (3) Katsuhiko Sasaki and Hiroyasu Saka, Materials Science Forum Vol.475-479, (2005) pp.4029-4034.
- (4) Katsuhiko Sasaki, Yosuke Kubo and Kotaro Kuroda, Korean Journal of Microscopy, Vol. 38, No.4, Supplement, (2008) pp. 33-34.
- (5) L. Marton and H. Lachenbruch, J. Appl. Phys. 20, 1171-1182 (1949).
- (6) R. F. M Thornley and J. D. Hutchison, IEEE Transaction on Magnetism MAG-5 pp271-275 (1969).

#### 2. 研究の目的

本研究は、2008 年に終了した基盤研究(B)(一般)「透過電子顕微鏡を用いた試料中の電場・磁場分布の新しい測定法の開発」の成果を基礎とする。上記の研究において、「影像歪法」と名付けた手法の原理を確立させた。また、試料周辺の磁場・電場の投影像の二次元分布を  $\mu\text{m}$  オーダーの分解能で記録する技術を開発した。本手法は、試料を中間レンズで結像しながら、制限視野回折絞り位置で、像中に重ねて挿入された絞りの影像の歪みを観察するものである。

しかし、ナノオーダーで加工される電子素子においての応用を考えた場合、本技術の空間分解能をさらに二桁程度向上し、nm オーダーにする必要がある。また、これまで開発した、幾何学的に明確に定義して形成され

た絞りにおいては、解析過程においてデジタル処理を用いて解析を行うと、極僅かな形状異常で正しい解析が大きく妨げられることが分かった。

2008 年度までの研究結果より、ごく一部のデータに nm オーダーの空間分解能で情報が記録されている可能性が示唆された。本研究では、上記の問題点を克服し nm オーダーの情報をいかにして導き出し、解析するかを明らかにするとともに、解析法の迅速化を図る。

#### 3. 研究の方法

本研究では、全く新しい考え方で作製した絞りをを用い、空間分解能を格段に向上させることを試みる。発想を  $180$  度転換し、これまでの幾何学的に定義された絞りではなく、薄膜上に配置されたランダムドットを用いる。nm オーダーのサイズのランダムドットを用い、影像でのドットの移動を統計的に処理することにより、解析過程の問題を解決するだけでなく、分解能も向上させる。

このために、下記の試みを行う。

(1) どのような膜上に、どのような材料で、どのようなサイズのドットを作製すれば、試料像の観察を乱さず、かつ明瞭にドットの影像を得ることが出来るかを調べる。

(2) ランダムドット絞りの影像を直接 CCD を用いてデジタル的に記録し、得られた像を直接解析する際に、デジタル画像であるが故の問題が発生しないかを調べる。つまり、取得画像のピクセル数と、ランダムドットのサイズやコントラストが、解析処理結果に偽像を形成しない条件を求める。

(3) 試料挿入前の基準となる絞り像と、試料挿入後の電場・磁場によって歪みを受けた絞り像の間で自己相関をとることにより歪みベクトルを求めるが、その際どの程度のピクセル数の領域間で相関をとればよいか、局所的に非常に大きな場が存在する領域をどのように処理すればよいかを検討する。

(4) また、上記実験成果を元に、本手法の透過電子顕微鏡中で幾何光学的な理解をより深める、理論的な解析を進める。

これらの改良をもとに、モデル試料として Mg-LiNb<sub>3</sub> 周期反転ドメイン結晶表面の電場分布の評価を行った。装置開発としては、試料をさまざまなガス環境下で観察するための、雰囲気制御システムの開発を進めた。

#### 4. 研究成果

測定に用いる影像絞りを、従来の  $2\mu\text{m}$  の等間隔に穴の空いたカーボン膜に換えて、点状の影がランダムに並んだランダムドット絞りをを用いた。取得可能な像の拡大倍率および、対象試料のサイズから、 $10\text{nm}$  程度サイズのドットが、最も効率的であることが分かつ

た。また、映像絞りの歪み検出を肉眼で行うのではなく、画像処理手法の一つであるパターンマッチング法を用いた。この結果、撮像メディアに写真 film を用いた場合 740nm の空間分解能、CCD カメラを用いた場合 74nm の空間分解能を得ることが出来た。相関計算には、最高解像度の 2 倍程度の領域を取るだけで、実用上十分な精度が得られることが分かった。しかし、歪量が一定値を超えると、単純な相関係数値では、正しい解析が出来ないこともわかり、さらに高度な相関係数手法の導入の必要性が示唆された。また、画像処理のための専用ソフトウェアを Fig. 1 のように開発したため、一画像の処理時間が 20 秒以下と、当初目的の 1 時間以内を遙かに上回る結果を得た。

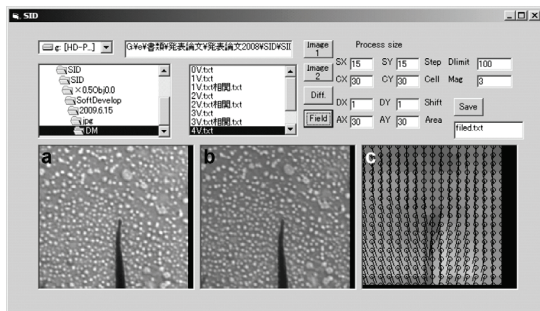


Fig. 1 The main window of the developed software. The shadow image (a) before and (b) after applying external voltage at 4 V, and (c) the detected image distortion corresponding to the electric field distribution.

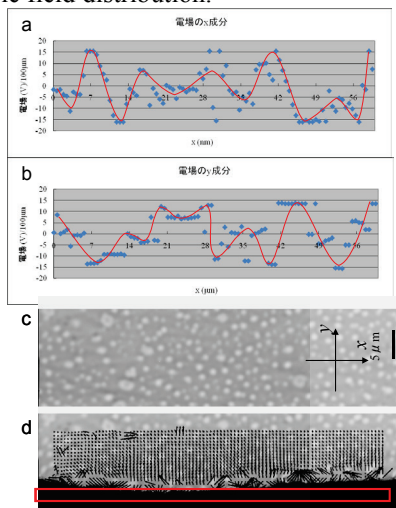


Fig. 2, The distribution of field along the Mg-LiNb<sub>3</sub>. The X- and Y-part of the field shown in (a) and (b), respectively. The image (c) and (d) corresponds the reference image without specimen and field distorted image, respectively.

上記の改良を行った本手法を、半導体や、金属ナノギャップ素子など様々な電子素子に適用した。特に、電界放出電子銃の電子放出針先端部と、レーザー波長変換素子である

Mg-LiNb<sub>3</sub> 周期反転ドメイン結晶表面の電場分布測定に重点的に適用した。電界放出電子銃の場合、測定結果と表面電荷法を用いた数値計算結果を比較したところ、誤差 5% 以内という高い精度が得られた。また、周期反転ドメイン結晶に関してはこれまで直接測定することの出来なかった誘電体の表面電荷を、試料作成方法を改良することにより帯電させることなく測定することに成功した。表面近傍の電場は面に平行な成分と垂直な成分が半周ずれて繰り返していることが分かり、設計分極周期 7 μm にほぼ対応していた (Fig. 2)。この結果は、定性的な数値計算結果と良く一致していた。局所的な揺らぎと、結晶欠陥の存在を関連させる結果が得られた。

また、中電圧電子顕微鏡において、ガス雰囲気中において観察を行う設備の開発を完了した。これにより、さまざまなタイプの試料を 10<sup>-2</sup>Pa 台のガス雰囲気で観察することが出来るようになり、化学反応により起きる電荷移動現象をその場観察することが出来る可能性が開けた。さらに、同一装置を用いてガス中表面反応を断面方向から観察する技術を、着想した (Fig. 3)。

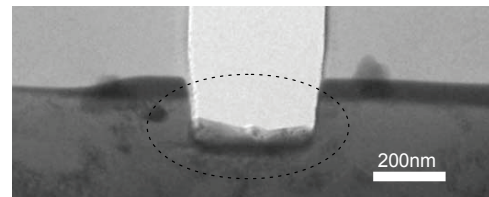


Fig. 3 cross-sectional view of the oxide layer formation on the restricted area of Cu surface at 800°C.

幾何光学的な理論構築において、透過電子顕微鏡中で、本手法がどのようなメカニズムで実現されているかを詳しく解析した。

その結果、試料位置と、制限視野絞り位置に置かれた同一サイズの物体の像を比較することで、電子顕微鏡のレンズ定数を決定出来ることがわかった。

試料位置と、制限視野絞り位置に置かれた同一サイズの物体の倍率比を  $M_d$  とする。集束レンズ電流  $I_c$  と対物レンズ電流  $I_o$  で決まる。対物レンズ電流  $I_o$  がゼロの条件で、

$$a M_d / (1 - M_d) = -k_c I_c^2 + L_{c-a}$$

となる。ここで、 $a_i$  は試料位置と制限視野回折絞りの距離、および  $k_c$  と  $L_{c-a}$  は集束レンズのレンズ定数で、それぞれ焦点距離定数と集束レンズ対物レンズ間距離である。また、対物レンズ焦点距離係数を  $k_o$  とすると、対物レンズ焦点長は  $f_o$  は、 $f_o = k_o I_o^2$  であるが、

$$k_o = a I_o^2 M_d(I_o) M_d(I_o=0) / (M_d(I_o) - M_d(I_o=0))$$

となる。これらの結果より、像中での電場、および磁場による電子線の偏向量の検出係数  $a M_d$  は、 $I_c$  と  $I_o$  で一意に決定できる。

決定されたこれらの定数より、本手法の電

場および磁場に対する感度と、透過電子顕微鏡像の倍率を独立に制御できる条件を見出した。

また、超高压電子顕微鏡中でも、本手法が実現可能であることを示し、レンズ制御条件や得られる検出感度を幾何光学的に解析すると同時に、実機 Hitachi H-1250ST および JEOL JEM-1000K RS で実測した。実現できる検出感度は、中電圧 300kV タイプの透過電子顕微鏡に対して 80%から 60%であり、レンズ条件を制御することにより同等に保つことが出来た。また、電子線の発散角を小さく押さえられることから、分解能の向上が望めることが示唆された。さらに、超高压電子顕微鏡の広いポールピースギャップを利用し、電場の三次元観察の可能性を検証する基礎実験を行った。本来ベクトル場である電場は、二つ以上の軸で回転させて得られた画像からしか三次元構成出来ないが、取り出すベクトル成分を回転軸方向に限定することで、一軸回転のみで、ベクトル場の三次元再構成が可能である事を示すことが出来た。

本研究全体を通して得られた成果を、“The Transmission Electron Microscope” Chapter 1, Ed. by Khan Maaz (Intech, Ltd.) ISBN 978-953-51-0450-6 にて出版することが出来た。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① K. Sasaki, M. Hattori, S. Arai, N. Tanaka, K. Kuroda and T. Yamamoto ” In-situ Cross-sectional Observation of Solid-Liquid Interface”, Conference proceedings APMC 10, (2011) 989-1, 2, 査読無.
- ② K. Ida, M. Tomonari, Y. Sugiyama, Y. Chujyo, T. Tokunaga, T. Yonezawa, K. Kuroda, K. Sasaki, “Behavior of Cu Nanoparticles Ink under Reductive Calcination for Fabrication of Cu Conductive Film”, Thin Solid Films, 520 (2011) pp. 2789-2793, 査読有, DOI: 10.1016/j.tsf.2011.12.024.
- ③ K. Sasaki, M. Hattori, S. Arai, K. Kuroda, and N. Tanaka, ” In-situ Cross-sectional Observation of the Surface Phenomena of Materials”, Microscopy and Microanalysis, 17 (2011) pp. 478-479, 査読無, DOI: In-situ Cross-sectional Observation of the Surface Phenomena of Materials.
- ④ B. Chayasombat, Y. Kimata, T. Kato, T. Tokunaga, K. Sasaki, K. Kuroda, “Microstructural Characterization of Epitaxial Cubic Silicon Carbide Using Transmission Electron Microscopy”, Materials Science Forum, 645-648 (2010) pp. 379-382, 査読有, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.645-648.379.
- ⑤ K. Sasaki, H. Mori, N. Tanaka, H. Murata, C. Morita, H. Shimoyama, K. Kuroda, ” Measurement of electric field distribution using a conventional transmission electron microscope”, Journal of Electron Microscopy, 59 (2010), pp. S89-S94, 査読有, DOI: 10.1093/jmicro/dfq034.
- ⑥ Katsuhiro Sasaki, Nobuyuki Tanaka, Hiroto Mori, Hidekazu Murata, Chiaki Morita, Hiroshi Shimoyama, Kotaro Kuroda, “Geometrical Electron Optics of the Shadow Image Distortion Method in a Transmission Electron Microscope”, International Journal of Advanced Microscopy and Theoretical Calculations Letters, 2 (2010) pp. 118-119, 査読有.
- ⑦ K. Sasaki, H. Murata, S. Arai, C. Morita, H. Shimoyama and K. Kuroda, “Shadow Image Distortion Method in High Voltage Electron Microscope”, Proc. 17th Int. Cong. Microsc, (2009) I9\_22, 査読無.
- ⑧ K. Sasaki, K. Kuroda, T. Tokunaga, S. Arai, C. Morita, “In-situ Heating Experiment of the Micro-Sampled Specimen using Kamino-Saka Heating Holde”, Proc. 17th Int. Cong. Microsc., (2010) I9\_16, 査読無.
- ⑨ 佐々木勝寛、服部雅史、荒井重夫、黒田光太郎、「金属表面の酸化過程の断面その場観察」名古屋大学 電子光学研究のあゆみ 21 (2010) pp. 76-77, 査読無.
- ⑩ 佐々木勝寛、井田清信、中條祐貴、杉山康之、三輪朋宏、田中一英、田中伸幸、徳永智春、黒田光太郎、「上野・坂ホルダーによる最近の新奇なその場観察」名古屋大学 電子光学研究のあゆみ 21 (2010) pp. 53-58, 査読無
- ⑪ K. Tanaka, T. Miwa, K. Sasaki, K. Kuroda, ” TEM studies of nanostructure in melt-spun Mg-Ni-La alloy manifesting enhanced hydrogen desorbing kinetics”, Journal of Alloys and Compounds, 478 (2009) pp. 308-316, 査読有, DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.11.031.

〔学会発表〕(計 12 件)

- ① K. Sasaki, M. Hattori, S. Arai, N. Tanaka, K. Kuroda and T. Yamamoto, "In-situ Cross-sectional Observation of Solid-Liquid Interface", 10th Asia-Pacific Microscopy Conference, 2012/2/5-9, Perth Australia.
- ② K. Sasaki, M. Hattori, K. Ida, S. Arai, T. Yamamoto, and N. Tanaka, "A specimen preparation technique for a new type of environmental cell", International Symposium on Role of Electron Microscopy in Industry, 2012/1/19-20, Nagoya, Japan.
- ③ 佐々木勝寛、服部雅史、荒井重勇、徳永智春、田中信夫、山本剛久、「金属融解・凝固・反応過程の透過電子顕微鏡内その場観察」日本金属学会 2011 秋季大会、2011 年 11 月 7~9 日、沖縄
- ④ K. Sasaki, M. Hattori, S. Arai, K. Kuroda, and N. Tanaka, "In-situ Cross-sectional Observation of the Surface Phenomena of Materials", Microscopy and Microanalysis 2011, 2011/8/7-11, Nashville, USA
- ⑤ 佐々木勝寛、服部雅史、黒田光太郎、徳永智春、荒井重勇、田中信夫、「フィラメントカセットを用いた金属融解・凝固その場観察」、日本顕微鏡学会 2011 講演会、2011 年 5 月 16~18 日、福岡
- ⑥ K. Sasaki, H. Murata, S. Arai, C. Morita, H. Shimoyama and K. Kuroda, "Shadow Image Distortion Method in High Voltage Electron Microscope", 17th International Congress on Microscopy, 16-26, Sept. 2010, Rio de Janeiro, Brazil.
- ⑦ K. Sasaki, K. Kuroda, T. Tokunaga, S. Arai and C. Morita, "In-situ Heating Experiment of the Micro-Sampled Specimen using Kamino-Saka Heating Holde", 17th International Congress on Microscopy, 16-26, Sept. 2010, Rio de Janeiro, Brazil.
- ⑧ 佐々木勝寛、村田英一、荒井重勇、森田千明、下山宏、黒田光太郎、「超高压電子顕微鏡を用いた影像歪法の試み」、日本顕微鏡学会第 66 回学術講演会、2010 年 5 月 24~26 日、名古屋
- ⑨ 佐々木勝寛、黒田光太郎、徳永智春、荒井重勇、森田千明、「マイクロサンプリングを用いた直接加熱法による高温その場超高压電顕観察」、日本顕微鏡学会第 66 回学術講演会、2010 年 5 月 24~26 日、名古屋
- ⑩ K. Ida, K. Sasaki, Y. Sugiyama, Y. Chujo, M. Tomonari, T. Tokunaga, K. Kuroda, "TEM Characterization of Oxidation-Resistant Copper Nanoparticles Covered by Biopolymer Nanoskin", The International Conference on Advanced Materials 2009, 2009, Sept. 20 to 25, Rio de Janeiro, Brazil.
- ⑪ K. Sasaki, H. Murata, S. Arai, C. Morita, H. Shimoyama and K. Kuroda, "Geometrical Electron Optics of the Shadow Image Distortion Method in a Transmission Electron Microscope", The 2nd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations", 24-26, June. 2010, Nagoya, Japan.
- ⑫ K. Sasaki, H. Mori, N. Tanaka, H. Murata, C. Morita, H. Shimoyama, K. Kuroda, "Measurement of electric field distribution using a conventional transmission electron microscope", The Twelfth Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science, 2009 Sept. 27 to Oct. 2, Sasebo, Nagasaki, Japan.

〔図書〕(計 1 件)

- ① Katsuhiro Sasaki, Hidekazu Murata, Kotaro Kuroda and Hiroyasu Saka, "Conventional transmission electron microscope observation of Electric and Magnetic fields", in "The Transmission Electron Microscope", Ed. by Khan Maaz, InTech, Rijeka, Croatia, 2012 pp. 1-26.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐々木 勝寛 (SASAKI KATSUHIRO)  
名古屋大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：00211938

### (2) 研究分担者

黒田 光太郎 (KOTARO KURODA)  
名古屋大学・工学研究科・名誉教授  
研究者番号：30161798  
徳永 智春 (TOKUNAGA TOMOHARU)  
名古屋大学・工学研究科・助教  
研究者番号：90467332

### (3) 連携研究者なし